#### (19) 日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-41275

(P2003-41275A)

最終頁に続く

(43)公開日 平成15年2月13日(2003.2.13)

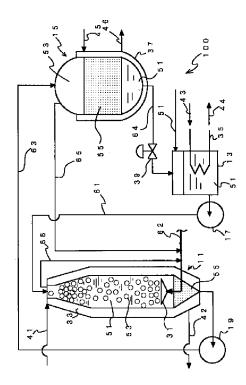
(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	FΙ		3	;-マコード( <b>参考)</b>
C 1 0 L	3/06		B 0 1 J	3/00	Α	4G075
B 0 1 J	3/00			3/02	Α	4H006
	3/02			3/03	Α	
	3/03		1	19/00	A	
	19/00		C07B 6	61/00	С	
		審查請求	未請求 請求項	頁の数9 OL	(全 8 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	<del>]</del>	特願2001-228936(P2001-228936)	(71) 出願人	000005902 三井造船株式	<b>C</b> 会社	
(22)出願日		平成13年7月30日(2001.7.30)			☑築地5丁目6	番4号
			(71)出願人			
				東京瓦斯株式	会社	
				東京都港区流	第二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十	·20号
			(72)発明者	新井 敬		
				千葉県市原市	5八幡海岸通1	番地 三井造船
				株式会社千英	<b>美事業所内</b>	
			(74)代理人	100095452		
				弁理士 石井	井 博樹	

# (54) 【発明の名称】 気液対向流式ガスハイドレート製造装置および製造方法

#### (57)【要約】

【課題】 生成槽内での気液接触時間を長くしてガスハイドレートを効率的に生成させることが可能なガスハイドレート製造装置および製造方法を提供すること。

【解決手段】 水51とガス53とを反応させてガスハイドレート55を生成させるガスハイドレート製造装置100は、所定圧力および所定温度の下でガスハイドレート55を生成させる縦長の略筒形状の生成槽11と、該生成槽の頂部から水を連続的に導入するための水供給ポンプ17と、前記生成槽の下部からガスを気泡として水中に導入するガス散気機構31と、生成槽の底部から水を連続的に排出するための水排出手段19とを備え、生成槽11内に水51を連続的に供給、かつ排出することにより、浮力により上昇する気泡と対向する水流を形成するようにして、ガスハイドレート55を製造する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水とガスとを反応させてガスハイドレー トを生成させるガスハイドレート製造装置であって、 所定圧力および所定温度の下でガスハイドレートを生成 させる生成槽と、

該生成槽に水を導入するための水供給手段と、

前記生成槽内の水にガスを気泡として導入するガス供給 手段と、

前記生成槽から水を排出するための水排出手段と、 前記生成槽内で生成したガスハイドレートを排出するた 10 めのガスハイドレート排出手段と、を備え、

前記生成槽内に水を供給し、かつ、排出することによ り、浮力により水中を上昇する気泡と対向する水流を形 成するようにしたことを特徴とする、ガスハイドレート の製造装置。

【請求項2】 請求項1において、前記水排出手段と前 記ガスハイドレート排出手段は一体に設けられており、 ガスハイドレートを水とともに排出するものであること を特徴とする、ガスハイドレートの製造装置。

は、気泡の滞留を促すことにより気液接触時間を延ばす 気泡滞留促進手段を有することを特徴とする、ガスハイ ドレートの製造装置。

【請求項4】 請求項3において、前記気泡滞留促進手 段が、前記生成槽に設けられた内径の短い小径部と、該 小径部から下方に向けて拡開するように傾斜した内壁 と、により構成されるものである、ガスハイドレートの 製造装置。

【請求項5】 請求項1から請求項4のいずれか1項に おいて、前記ガスハイドレート排出手段により生成槽か 30 ら排出されたガスハイドレートを貯蔵する貯槽をさらに 備えるとともに、

該貯槽内で分離した水相の水を、前記水供給手段を介し て前記生成槽内へ循環させる水循環手段と、

前記生成槽内を浮上したガスおよび/または前記貯槽内 のガスを回収し、前記ガス供給手段を介して前記生成槽 内へ循環させるガス循環手段と、を設けたことを特徴と する、ガスハイドレートの製造装置。

【請求項6】 水とガスとを加圧下に反応させてガスハ イドレートを生成させるガスハイドレートの製造方法で 40 あって、

ガスハイドレートを生成させる生成槽内の水に原料ガス を散気して気泡として水中を浮上させるとともに、

前記浮上する気泡に対向する水流を形成するようにした ことを特徴とする、ガスハイドレートの製造方法。

【請求項7】 請求項6において、生成したガスハイド レートを、前記水流により集積させて、槽外に取り出す ようにしたことを特徴とする、ガスハイドレートの製造 方法。

【請求項8】 請求項6または7において、前記生成槽 50 おけるハイドレート形成物質の気泡は前掲の従来技術と

2

に設けた気泡滞留促進手段により生成槽内における気泡 の滞留を促進するようにしたことを特徴とする、ガスハ イドレートの製造方法。

【請求項9】 請求項6から8のいずれか1項におい て、気泡が生成槽内に所定時間滞留するように気泡径お よび水の流速を制御することを特徴とする、ガスハイド レートの製造方法。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、天然ガス、メタン ガス、炭酸ガス等からガスハイドレートを製造する装置 および製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】ガスハイドレートは、水分子とガス分子 からなる氷状の固体物質であり、水分子により形成され るかご状構造の内部にガス分子を取り込んだ構造の水和 物である。このガスハイドレートは、高いガス包蔵性、 大きな生成・解離熱や生成・解離差圧、高い反応選択性 等の性質を有するため、例えば天然ガス等の輸送・貯蔵 【請求項3】 請求項1または2において、前記生成槽 20 手段や、蓄熱システム、アクチュエータ、ガスの分離回 収等多様な用途での利用が注目されており、研究が行わ れている。

> 【0003】従来、ガスハイドレートの製造では、生成 槽内に水を充填して1~5℃程度の温度まで冷却し、そ こに天然ガス等の原料ガスを充填して2.8~4.2MP a以上に加圧して製造していた。この方法では、生成槽 内でのガスと水との接触面積を増加させるため、生成槽 気相部のガスをポンプ吸引して液相の下部から散気させ たり、あるいは回転軸から翼まで連通するガス流通路を 設けた攪拌機を使用し、生成槽気相部のガスを回転する 翼の遠心力により自吸して翼端から散気する等の方法が 採用されていた。

> 【0004】しかし、これらの方法では、液相中に放出 されたガスの気泡は短時間で液相部を浮上して気相部へ 抜けてしまうため、気液の接触時間は短いものとならざ るを得なかった。ガスハイドレートの生成速度は液中へ のガスの溶解量に影響されるため、気液の接触時間が短 いことにより溶解ガス量が制限され、ガスハイドレート の生成効率が低くなるという問題があった。もちろん、 生成槽を大型化すれば生成槽内の液相中を上昇する気泡

> の滞留時間をある程度長くすることが可能であるが、装 置の設置スペース等の制約から単純な大型化は現実的な 解決策にはなり得ない。

> 【0005】一方、特開2000-264851号公報 では、ハイドレート生成容器内の水相にハイドレート形 成物質を気泡として供給するとともに、前記ハイドレー ト生成容器内の気相に水を噴霧状にスプレーすることに より水和反応を起こさせることを特徴とするハイドレー トの製造方法が提案されている。この方法では、水相に

(3)

3

同様に短時間で浮上して水相表面から拡散してしまうため、気液の接触時間は短く、それ故別途ハイドレート生成容器の上部から気相に水をスプレーして気相でもハイドレート生成反応を行わなければならず、複雑な装置構成が避けられない。

【0006】したがって、装置を大型化したり、複雑にしたりすることなく、生成槽内での気液の接触時間を増やし、ガスハイドレートを効率的に製造する手段が望まれていた。

# [0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、生成 槽内での気液接触時間を長くしてガスハイドレートを効 率的に生成させることが可能なガスハイドレートの製造 装置および製造方法を提供することである。

#### [0008]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、請求項1に記載のガスハイドレートの製造装置の発明は、水とガスとを反応させてガスハイドレートを生成させるガスハイドレート製造装置であって、所定圧力および所定温度の下でガスハイドレートを生成させる生成 20 槽と、該生成槽に水を導入するための水供給手段と、前記生成槽内の水にガスを気泡として導入するガス供給手段と、前記生成槽内で生成したガスハイドレートを排出するためのガスハイドレート排出手段と、を備え、前記生成槽内に水を供給し、かつ、排出することにより、浮力により水中を上昇する気泡と対向する水流を形成するようにしたことを特徴とする。

【0009】この特徴によれば、生成槽にガスを気泡と して導入しつつ、浮力により水中を上昇する気泡と対向 30 する水流を形成するようにしたので、生成槽内に気泡を 滞留させて気液接触時間を延ばすことが可能となり、水 中への原料ガスの溶解量を高めてガスハイドレートの生 成量を大幅に増加させることができる。しかも、気泡に 対向する水流を利用する方式であるため、装置を大型化 したり、水の噴霧機構などの装置を設けることなく気液 接触時間を増やすことができる上、気液接触時間の調節 も容易に行うことができる。また、高いガスハイドレー ト生成量での連続運転が可能であるため、非常に効率よ くガスハイドレートを製造することが可能である。生成 槽内に気泡と対向する水流を形成する方法の好ましい例 としては、生成槽に水を連続的に導入し、かつ生成槽か ら水を連続的に排出する方法を挙げることができる。こ の場合、水は生成槽の頂部もしくは頂部付近から導入 し、生成槽の底部もしくは底部付近から排出することが 好ましい。かかる方式を採用すれば、生成槽内を下降す る水流を容易に形成できるとともに、水流の強さを調節 することにより気泡を生成槽の頂部まで到達させないよ うに制御することが容易になる。従って、気泡の滞留に

おけるガスの回収や循環のための機構を簡易なものとするか、あるいは省略することができる。また、気泡の導入部位は特に限定されるものではないが、気泡の上昇力を利用して気液接触を多くするためには、生成槽の下部から導入することが好ましい。

【0010】請求項2に記載のガスハイドレートの製造 装置の発明は、請求項1において、前記水排出手段と前 記ガスハイドレート排出手段は一体に設けられており、 ガスハイドレートを水とともに排出するものであること 10 を特徴とする。この特徴によれば、水排出手段とガスハ イドレート排出手段とを共用する構成としたので、水流 を利用してガスハイドレートを排出させることにより、 ガスハイドレートをスラリーの状態で容易に回収するこ とができる。また、ガスハイドレート排出手段と水排出 手段とを共用する機構とすることにより、装置の簡略化 を図ることができる。この場合、生成槽の底部もしくは 底部付近から排出させる構成にすれば、生成したガスハ イドレートの取り出しがスムーズになるので、一層効率 的である。

【0011】請求項3に記載のガスハイドレートの製造装置の発明は、請求項1または2において、前記生成槽は、気泡の滞留を促すことにより気液接触時間を延ばす気泡滞留促進手段を有することを特徴とする。この特徴によれば、気泡滞留促進手段によって気液の接触時間を延ばすことができるので、より高い効率でガスハイドレートを製造することができる。ここで、気泡滞留促進手段としては、後記する小径部および傾斜壁を設けることのほか、例えば、水流を妨害しないようなバッフルなどを利用することができる。

【0012】請求項4に記載のガスハイドレートの製造 装置の発明は、請求項3において、前記気泡滞留促進手 段が、前記生成槽に設けられた内径の短い小径部と、該 小径部から下方に向けて拡開するように傾斜した内壁 と、により構成されるものであることを特徴とする。こ の特徴によれば、気泡滞留促進手段として、内径の短い 小径部と、小径部から下方に向けて拡開するように傾斜 した内壁とを採用することにより、小径部における流速 が速くなる結果、槽内を上昇した気泡は、傾斜した内壁 に囲まれた狭窄したスペースに滞留することになり、流 下する水流を妨げることなく、気泡の上昇を抑えて滞留 を促進させることが可能になる。しかも、この気泡滞留 促進手段は構造単純にして装置構成を複雑にする必要は ない。気泡滞留促進手段を設ける位置としては、小径部 を生成槽の頂部付近に設けることが好ましいが、生成槽 内の水流を妨げない限り、他の部位(例えば、縦に長尺 の生成槽の中部付近)に設けてもよく、また一つの生成 槽において複数の部位に設けることも可能である。

することにより気泡を生成槽の頂部まで到達させないよ 【0013】請求項5に記載のガスハイドレートの製造 うに制御することが容易になる。従って、気泡の滞留に 装置の発明は、請求項1から請求項4のいずれか1項に よる十分な気液接触時間を確保できる上、生成槽頂部に 50 おいて、前記ガスハイドレート排出手段により生成槽か ら排出されたガスハイドレートを貯蔵する貯槽をさらに 備えるとともに、該貯槽内で分離した水相の水を、前記 水供給手段を介して前記生成槽内へ循環させる水循環手 段と、前記生成槽内を浮上したガスおよび/または前記 貯槽内のガスを回収し、前記ガス供給手段を介して前記 生成槽内へ循環させるガス循環手段と、を設けたことを 特徴とする。この特徴によれば、貯槽から生成槽内へ循 環させる水循環手段と、生成槽内を浮上したガスおよび /または貯槽内のガスを回収して循環させるガス循環手 段と、を設けたことにより、ガスハイドレートの原料と 10 なる水とガスを有効利用しながら連続的な運転が可能に なる。

【0014】請求項6に記載のガスハイドレートの製造 方法の発明は、水とガスとを加圧下に反応させてガスハ イドレートを生成させるガスハイドレートの製造方法で あって、ガスハイドレートを生成させる生成槽内の水に 原料ガスを散気して気泡として水中を浮上させるととも に、前記浮上する気泡に対向する水流を形成するように したことを特徴とする。この特徴によれば、上記請求項 1と同様の作用効果が得られる。すなわち、生成槽内に 気泡を滞留させて気液接触時間を延ばすことが可能とな り、水中への原料ガスの溶解量を高めてガスハイドレー トの生成量を大幅に増加させることができる。しかも、 気泡に対向する水流を利用する方法であるため、装置を 大型化したり、水の噴霧機構などの装置を設けることな く気液接触時間を増やすことができる上、気液接触時間 の調節も容易に行うことができる。また、高いガスハイ ドレート生成量での連続運転が可能であるため、非常に 効率よくガスハイドレートを製造することが可能であ る。

【0015】請求項7に記載のガスハイドレートの製造 方法の発明は、請求項6において、生成したガスハイド レートを、前記水流により集積させて槽外に取り出すよ うにしたことを特徴とする。この特徴によれば、生成し たガスハイドレートを、水流を利用して集積させて槽外 に取り出すようにしたので、ガスハイドレートの回収が 容易になるとともに、高い濃度でガスハイドレートを回 収することができる。

【0016】請求項8に記載のガスハイドレートの製造 方法の発明は、請求項6または7において、前記生成槽 に設けた気泡滞留促進手段により生成槽内における気泡 の滞留を促進するようにしたことを特徴とする。この特 徴によれば、上記請求項3と同様の作用効果が得られ る。ここで、気泡滞留促進手段としては、上記請求項4 に記載したものと同様の小径部および傾斜壁のほか、生 成槽内の水流を妨げない範囲でバッフルなども利用する ことができる。

【0017】請求項9に記載のガスハイドレートの製造 保しやすくなるだけでなく、生成槽11内に均一な水流 方法の発明は、請求項6から8のいずれか1項におい を形成させることが容易になる。すなわち、生成槽11 て、気泡が生成槽内に所定時間滞留するように気泡径お 50 内を上昇する気泡の水平方向への動きを極力抑え(つま

よび水の流速を制御することを特徴とする。この特徴によれば、気泡径と水の流速を制御して、気泡が生成槽内に所定時間滞留するようにしたことにより、生成槽を大型化することなしに十分な気液接触時間を確保して効率的にガスハイドレートを製造できる。また、気泡の滞留時間を適宜調節することによって、生成するガスハイドレートの粒径を所望の大きさに制御することが可能となる。生成槽内における気泡の滞留時間は、ガスハイドレートが十分に生成する時間であれば特に限定されるものではないが、例えば1分以上、好ましくは1~10分程度に設定できる。

6

# [0018]

【発明の実施の形態】以下、図面に基づき本発明をさらに詳しく説明する。図1は、本発明の一実施形態であるガスハイドレート製造装置1000概要を示す図面である。このガスハイドレート製造装置100は、主要な構成として生成槽11、水貯槽13、ガスハイドレート貯槽15、水供給ポンプ17および抜出ポンプ19を有するガスハイドレートの連続式製造装置である。原料となるガスの種類は、所定の圧力・温度条件でガスハイドレートを形成するものであれば特に限定されず、例えばメタン、天然ガス(メタン、エタン、プロパン、ブタン等の混合ガス)、炭酸ガス(二酸化炭素)等を挙げることができる。

【0019】ガスハイドレート生成反応が行われる生成 槽11は、全体形状が縦長の概略筒状をしており、頂部 に水の導入手段、底部に水の排出手段を備え、さらに下 部にガス53を気泡として放出する散気機構31を備え ている。また、この生成槽11は、冷却手段としてジャ 30 ケット式熱交換器33を備えた耐圧容器であり、ブライ ンの流入41と流出42によって内部の水とガスを冷却 して、槽内の温度および圧力をガスハイドレートの生成 条件に適した状態に維持できるように構成されている。 なお、図1では、生成槽11に冷却手段としてのジャケ ット式熱交換器33を備えているが、生成槽11内がガ スハイドレート生成に必要な温度に維持できるとき、例 えば、水51が冷却手段(コイル式熱交換機35)を備 えた水貯槽13からガスハイドレートの生成に必要な温 度まで冷却されて供給され、かつ、生成槽11内から比 較的短時間で流出していくような場合などには、生成槽 11に前記ジャケット式熱交換器33を備えなくてもよ

【0020】図2は生成槽11の形状の一例を示す図面であり、ここでは説明の便宜上、横幅を拡大して記載している。生成槽11の全体形状は、図2に例示するように縦長の略筒形状にすることが好ましい。生成槽11を縦に長尺な形状とすることによって、気液接触時間を確保しやすくなるだけでなく、生成槽11内に均一な水流を形成させることが容易になる。すなわち、生成槽11内を上昇する気泡の水平方向への動きを極力抑え(つま

る。

8

り、水平方向の気泡分布を均一にして)、さらに鉛直方 向の動きをコントロールするためには、生成槽11内に 均一な水流を形成することが重要となるが、生成槽11 を縦長の筒形状にすることにより均一な水流を実現しや すくなるからである。もっとも、生成槽11内に均一な 水流を形成可能であれば、他の形状を採用することも可 能である。

【0021】この生成槽11は、頂部付近に内径の短い 小径部111と、該小径部111から下方に向けて拡開 するように傾斜した内壁を持つ所定長さの気泡滞留部1 12と、該気泡滞留部112の下端から下方に所定長さ で筒状に形成された大径部113と、該大径部113の 下端から底部に向かって狭窄するように傾斜した所定長 さのガスハイドレート集積部114と、からなる。この ような形状にすることによって、内径の狭い小径部11 1や気泡滞留部112では、大径部113に比べて流速 が速くなる結果、浮上するに従い集合して上昇速度が増 加する気泡の通過を妨害して十分な滞留時間を確保する ことが可能になる。つまり、小径部111および気泡滞 留部112の傾斜した内壁は、気泡の滞留を促して気液 20 接触時間を長くするための気泡滞留促進手段として機能 する。なお、気泡滞留促進手段は、生成槽11内を流下 する水流を妨げることなく気泡の滞留時間を延ばすこと ができるものであれば上記構成に限るものではない。

【0022】また、生成槽11内における均一な水流と 気泡の拡散を得るためには、例えば、大径部113の内 径(D)と大径部113の下端付近に位置する散気部位 (散気機構31)から大径部113の上端までの長さ (L)との比(L/D)を5~10程度とし、小径部1 11の内径(d)と気泡滞留部112の長さ(1)との 比(1/d)を10~20程度に設定することが好ましい。

【0023】図3は、生成槽11の別の例を示す図面であり、このような形状にしても均一な水流と気泡の拡散を確保しながら、気泡の滞留を促進できる。

【0024】生成槽11には、攪拌手段を設けてもよいが、攪拌手段を設けなくても散気と水流による攪拌効果によって水51とガス53とが十分に混合される。従って、攪拌動力を省略することが可能であり、省エネルギーでの製造が実現する。

【0025】水貯槽13、水供給ボンプ17および水供給配管61は水供給手段を構成しており、水51を所定圧力まで加圧しながら生成槽11へ連続的に導入する。水貯槽13は、コイル式熱交換器35を備えているため、ブラインの流入43と流出44により生成槽11へ供給される水51を予め所定温度まで冷却することが可能であり、生成槽11内の温度上昇を防止してガスハイドレートの生成効率を高めている。また、後述するようにガスハイドレート貯槽15からの水51を循環再使用する場合にも冷却した水51を使用できるので有利であ50

) ∩ つら**】ガ**マハイド

【0026】ガスハイドレート貯槽15は、外部にガスハイドレート保温用ジャケット式熱交換器37を備えており、ブラインの流入45、流出46によって冷却することにより槽内温度を一定に保てるように構成されている。

【0027】生成槽11の頂部から導入された水51は 槽内に所定圧力で充満するが、水排出手段としての抜出 ポンプ19を作動させて底部から排出することにより、 所定の速度の流れ場を形成しながら槽内を流下していく ことになる。この水51の流れは、後述するように、水 中を浮力で上昇していく気泡と対向する流れとして形成 される。生成槽11の水平断面のほぼ全体において、こ の対向流が生じるように水51を供給する。

【0028】生成槽11内における水51の流下速度は、水51の導入・排出量によって所定の速度に調整することができ、気泡径に応じて設定することが好ましいが、例えば、 $0.1\sim3\,\mathrm{m/s}$ の範囲とすることができる。

【0029】ガス53は、図示しない供給源からガス供 給配管62を介して生成槽11の下部から生成槽11内 に挿入され、散気機構31より水中に気泡として放出さ れる。放出された気泡は、その上昇力により生成槽11 内を上昇するが、槽内には気泡に対向するように上から 下へ所定速度の下降流が形成されているため、気泡の上 昇速度は下降流がない場合に比べて著しく遅くなるか、 あるいは上昇を妨げられる。また、気泡中のガスがハイ ドレートとして消費されていくに伴い、気泡の浮力も小 さくなる。その結果、気泡の生成槽11内での滞留時間 が長くなり、ガス53の溶解量が増加してガスハイドレ ートの生成反応(水和反応)が効率良く進行する。気泡 の滞留時間は、気泡径や水の下降流速に応じて変化する が、十分なガスハイドレート生成反応を行わせるために は、例えば1~10分程度となるように設定することが 好ましい。また、この気泡の滞留時間を調整することに よって、生成するガスハイドレートの粒径を任意の大き さに制御することも可能である。例えば、水の流下速度 を速くして、生成槽内での気泡の滞留時間を短くするこ とにより、ガスハイドレートの成長時間を短くして小さ い粒径のハイドレートを製造したり、逆に、水の流下速 度を遅くして、生成槽内での気泡の滞留時間を長くする ことにより、ガスハイドレートの成長時間を長くして大 きい粒径のハイドレートを製造したりすることができ

【0030】ガス53は、水の流下速度や気泡の大きさにもよるが、大部分が水流とともに生成槽11の底部から排出され、ガスハイドレート貯槽15に移される。ガス53が生成槽11を上昇して頂部に達した場合は、第1のガス循環用配管66を介して再びガス供給配管62より生成槽11内に導入され再利用が図られる。生成槽

11項部から効率的なガス53の排出を行うため、第1 のガス循環用配管66には必要に応じてポンプを設置し てもよい。

【0031】以上のようなガス53と水51との接触並 びに所定の圧力および温度条件により、生成槽11内で ガスハイドレート55が生成する。生成したガスハイド レート55は、水よりも小さな比重(例えばメタンハイ ドレートでは0.915g/cm3)を持ち、本来なら ば水中を浮上する性質を持つものもあるが、この場合で も本発明製造装置100では生成槽11内の水流により 10 自然に底部付近のガスハイドレート集積部114(図2 および図3参照)に集積していき、底部から、ガスハイ ドレート排出手段としての役割も兼ねる抜出ポンプ19 の作用により水51とともに排出されガスハイドレート 回収用配管63を流送されてガスハイドレート貯槽15 内に貯留されていく。このように水51とガスハイドレ ート55を同一の経路でガスハイドレート貯槽15に導 くことにより、装置の簡素化が図られるとともに、流動 性の高いスラリー状態のガスハイドレート55を連続的 かつ高速に製造できる。なお、この実施形態では、水5 1とガスハイドレート55を同一経路で移送するため、 生成槽11からの排出を底部の同じ部位から行っている が、後記する第2実施形態のように別個に排出してもよ い。また、水51またはガスハイドレート55を排出す る部位も、生成槽11の底部に限るものではなく、本発 明の効果を損なわない範囲であれば他の部位から排出す る構成も可能である。

【0032】ガスハイドレート貯槽15内では、生成したガスハイドレート55と水51とは層状に分離するため、下層の水51は弁39の開放により第1の水循環用 30配管64を介して再び水供給槽13に戻され再利用される。また、水とともに流送されたり、ガスハイドレート55が分解したりすることにより、ガスハイドレート貯槽15の上部に滞留したガス53は、第2のガス循環用配管65を介してガス供給用配管62に戻され再利用される。これによって、水とガスを有効利用したガスハイドレート製造装置100の連続運転が可能になる。

【0033】図4は、本発明の第2実施形態のガスハイドレート製造装置101の概略構成を示す図面であり、ここでは、水排出手段とガスハイドレート排出手段とを 40別個に設けている。

【0034】すなわち、生成槽11内の水流により底部付近のガスハイドレート集積部114(図2および図3参照)に集積したガスハイドレート55は、側部から抜出ポンプ19の作用により排出されガスハイドレート回収用配管63を流送されてガスハイドレート貯槽15内に貯留されていく。一方、生成槽11内を流下した水51は、ガスハイドレート55の排出口とは別の排出口より生成槽11の底部から排出され、第2の水循環用配管67によって水貯槽13に送られ、循環再利用される。

このように、生成ガスハイドレート55と水51とを別経路で移送することにより、比較的濃度の高い状態のガスハイドレート55をガスハイドレート貯槽15に蓄えることができるとともに、大量の循環水の大部分は水貯槽13へ直接接続する第2の水循環用配管67を介して行われるので効率がよい。図4における他の構成は、図1と同様であるため、同一の構成には同一の符号を付して説明を省略する。

1.0

#### [0035]

【発明の効果】本発明によれば、生成槽内を上昇する気泡と対向する水流を形成する構成としたため、気泡の上昇速度を低下させ、水中で気泡を滞留させて気液接触時間を延ばすことが可能となり、水中への原料ガスの溶解量を増加させてガスハイドレートの生成量を大幅に増大させることができる。しかも、水流の強弱や気泡径の大きさなどにより気液接触時間を調節可能であるため、装置サイズは比較的自由に設定することができ、生成効率を高める目的で装置サイズを大きくしたり、水の噴霧機構などの複雑な装置を設けたりする必要がない。また、高いガスハイドレート生成量での連続運転が可能である

# 【図面の簡単な説明】

が可能である。

【図1】本発明の一実施形態のガスハイドレート製造装置の説明に供する図面。

ため、非常に効率よくガスハイドレートを製造すること

【図2】生成槽の形状の一例を説明する図面。

【図3】生成槽の形状の他の例を説明する図面。

【図4】本発明の別の実施形態のガスハイドレート製造装置の説明に供する図面。

#### 30 【符号の説明】

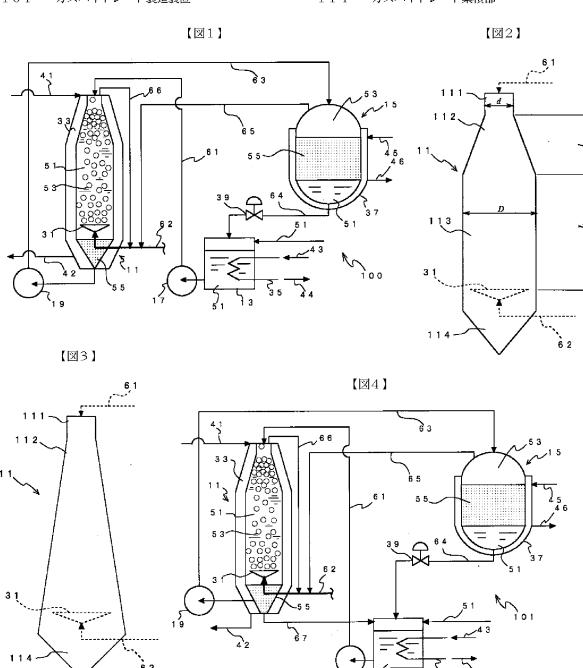
- 11 生成槽
- 13 水貯槽
- 15 ガスハイドレート貯槽
- 17 水供給ポンプ
- 19 抜出ポンプ
- 31 散気機構
- 33 ジャケット式熱交換器
- 35 コイル式熱交換器
- 37 ジャケット式熱交換器
- 40 39 弁
  - 41、43、45 流入ブライン
  - 42、44、46 流出ブライン
  - 51 水
  - 53 ガス
  - 55 ガスハイドレート
  - 61 水供給用配管
  - 62 ガス供給用配管
  - 63 ガスハイドレート回収用配管
  - 64 第1の水循環用配管
- 50 65 第2のガス循環用配管

1 1

66第1のガス循環用配管111小径部67第2の水循環用配管112気泡滞留部

 100
 ガスハイドレート製造装置
 113
 大径部

101 ガスハイドレート製造装置 114 ガスハイドレート集積部



# フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	FΙ		テーマコード(参考)
С07В	61/00	С07В (	63/02	В
	63/02	C07C	5/00	
C07C	5/00		7/20	
	7/20		9/04	
	9/04	C 1 0 L	3/00	A
(72)発明者	加藤 裕一	(72)発明者	川崎 達治	
	千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船		東京都港区	海岸1丁目5番20号 東京瓦斯
	株式会社千葉事業所内		株式会社内	
(72)発明者	永森 茂	(72)発明者	横井 泰治	
	東京都中央区築地5丁目6番4号 三井造		東京都港区港	海岸1丁目5番20号 東京瓦斯
	船株式会社内		株式会社内	
(72)発明者	小野 純二	Fターム(参	考) 4G075 A	AAO3 AAO4 BB10 BDO3 BDO4
	東京都中央区築地5丁目6番4号 三井造		F	BD13 BD17 BD23 BD27 CA03
	船株式会社内		(	CAO5 CA51 CA65 CA66 DA01
(72)発明者	奥井 智治		H	EA01 EA06 EB01
	東京都港区海岸1丁目5番20号 東京瓦斯		4H006 A	AAO2 AAO4 AC93 AD33 BC11
	株式会社内		F	BC18 BD81 BD82 BD84